

酸性气火炬筒体堵塞的分析、处理及改进建议

许辉煌

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361001)

摘 要: 火炬系统是处理石油化工装置生产过程中无法回收或再加工的可燃气体、可燃有毒气体及蒸汽的特殊燃烧设施, 其堵塞不畅将对石化企业的安全生产、污染物释放控制带来潜在风险。本文针对某石化企业酸性气火炬系统于某一年 12 月底出现火炬总管压力高, 装置排放后路不畅的问题进行讨论, 并结合检修过程中发现的 3 节筒体和火炬头内均存在大量白色结晶物的现象, 分析了酸性气火炬筒体内结晶物形成的机理和过程, 总结了结晶物堵塞筒体的处理经验, 并提出了相应的改进建议。

关键词: 酸性气; 火炬筒体; 堵塞; 铵盐结晶; 改进建议

引 言

火炬系统用于处理石油化工装置生产过程中无法回收或再加工的可燃气体、可燃有毒气体及蒸汽, 属于特殊的燃烧设施, 其管路通畅与否关系到整个工厂的安全生产及污染物的释放控制。而某石化企业酸性气火炬系统于某一年 12 月底出现火炬总管压力高, 装置排放后路不畅的问题, 将酸性气后路改至炼油火炬后, 装置排放后路畅通, 初步判断其堵塞发生在酸性气水封罐后的管路上。经过相关专业人员的进一步分析和排查最终确定其后路不畅的原因为酸性气火炬筒体堵塞所致。随后, 经过拆卸酸性气火炬筒体检修发现 6 节火炬筒体中的第 4、5、6 节筒体从底部向顶部均出现大量的白色结晶物, 此外 1 台火炬头也被白色结晶物堵塞, 初步判断白色结晶物为铵盐结晶, 经过处置后酸性气火炬恢复正常。本文针对该现象分析了酸性气火炬筒体内结晶物形成的机理和过程, 总结了结晶物堵塞筒体的处理经验, 并提出了改进建议, 以确保该石化企业相关生产装置安全、环保地运行。

1 国内外铵盐影响设备的研究现状

随着高硫、高酸、含氯等劣质原油的加工, 诸多石化企业出现由于铵盐结晶带来的管道堵塞和腐蚀, 已成为影响装置长周期安全平稳运行的重要因素。^[1-4]从目前国内外的报道中, 对铵盐堵塞和腐蚀炼油装置内换热器等设备的报道较多, 而对酸性气火炬筒体堵塞鲜有报道。

2 结晶物形成机理分析

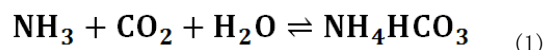
该石化企业的酸性气火炬系统主要接收汽电联产、轻烃回收、新污水汽提、硫磺回收及溶剂再生装置异常工况下排放的酸性气。酸性气主要由氨气、硫化氢和二氧化碳等组成, 其出装置后汇集进入酸性气总管, 后经火炬分液罐分液后再送至水封罐, 然后排放至酸性气火炬燃烧。酸性气火炬系统出现不畅情况后, 该石化企业相关负责部门安排对火炬筒体进行了拆卸检修, 在现场拆卸下的各节筒体和火炬头内发现大量的结晶物堵塞了火炬筒体。

取结晶物进行化验分析, 化验结果表明该结晶物主要成分为铵盐结晶物, 组成为 0.8%(wt)的硫化铵、0.9%(wt)的氯化铵、90%(wt)的碳酸氢铵。针对该结晶物的组成, 接下

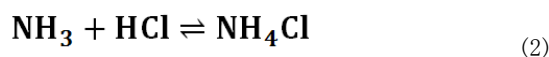
来结合酸性气火炬系统存在的化学、物料变化对铵盐结晶物形成的机理、结晶量及其相关物料消耗的估算、反应物的来源及结晶物对管路堵塞现象的过程分析等方面进行阐述。

2.1 铵盐结晶形成的机理

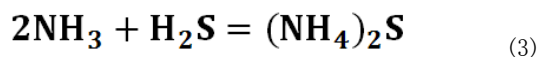
酸性气中含有氨气、硫化氢和二氧化碳等多种物质, 酸性气接触液态水后, 易发生反应形成铵盐溶液, 其具体的反应方程式如下:



该反应在常温和常压下为可逆反应, 即氨气与水、过量的二氧化碳反应后, 可得碳酸氢铵, 反应按照反应方程式(1)向右进行; 当反应体系的温度高于 36℃时, 碳酸氢铵发生分解反应, 生成氨及二氧化碳, 反应按照反应方程式(1)向左进行。若反应物中存在氯化氢, 则还可能存在下述反应:



该反应在常压下为可逆反应, 常温下氨气和氯化氢反应, 可得氯化铵, 反应按照反应方程式(2)的方式向右进行; 氯化铵受热易分解, 加热后发生分解反应, 生成氨及氯化氢, 反应按照反应方程式(2)的方式向左进行。此外, 根据酸性气中的成分还可能发生如下反应:



即常温和常压下, 氨气和硫化氢反应生成硫化铵。

上述反应(1)和(2)在常压常压条件下在水溶液中进行时, 生成的铵盐均溶于水, 反应体系温度的高低决定了反应(1)和(2)进行的方向: 温度升高时, 反应(1)和(2)的化学平衡均向左进行, 即化学平衡向生成的游离的氨气、二氧化碳和氯气方向移动, 若氨气、二氧化碳和氯气在水相中游离的分子增多, 其分子将从水相中逸出进入气相; 而温度降低时, 反应(1)和(2)则反过来向右进行, 即化学平衡向生成碳酸氢铵和氯化铵的方向移动, 且随着温度降低, 碳酸氢铵和硫化铵的溶解度降低, 当溶液达到过饱和状态, 铵盐则以结晶形式从溶液中析出。为防止温度过低造成铵盐的形成而引起管线的堵塞, 酸性气火炬的管线均设置了伴热和保温, 热源

采用 1.0MPa 蒸汽双伴热的形式，并且每隔 70m 进行一次疏水，保证伴热的效果。^[11]火炬筒体结晶堵塞后，相关人员查询了 DCS 历史记录数据，如图 2 所示，数据表明酸性气进入水封罐前的平均温度为 80℃，从温度数据分析，装置运行过程中铵盐生成的可能性不高。

2.2 铵盐结晶量的估算

根据现场铵盐结晶的分布情况，测量其第 4、5、6 节顶部和底部的铵盐结晶尺寸，假设铵盐在筒体和火炬头内的铵盐结晶的形状为两个内部掏空圆锥体的圆柱体相对。

于是，可以估算出每节筒体铵盐结晶的体积，从而得到铵盐结晶的总体积，如表 1 所示。

表 1 每节筒体铵盐结晶的体积估算

	第 4 节	第 5 节	第 6 节	火炬头
长度/m	24	24	23.4	5
直径/m	0.75	0.75	0.75	0.75
结晶厚度/m				
底部	0	0.432	0.589	0.750
顶部	0.432	0.589	0.750	0
体积/m ³	4.93	9.48	10.18	1.47
总体积/m ³	26.07			

由于铵盐结晶中从水溶液析出晶体时，含有结晶水，根据化验分析结果以及查询相关物质 CAS 号，可以得到结晶物组成及其物理性质，如表 2 所示。

表 2 铵盐结晶组成及其物理性质

	碳酸氢铵	硫化铵	氯化铵	结晶水
CAS 号	1066-33-7	12135-76-1	12125-02-9	7732-18-5
含量/%, wt	90.0	0.8	0.9	8.3
相对分子质量	79.06	68.14	53.49	18.02
密度/g · cm ⁻³	1.58	—	1.527	—

由表 2 可知碳酸氢铵与氯化铵密度相近，而硫化铵和结晶水的密度数据无法查到，由表 1 和表 2 的数据推测结晶物主要组成为碳酸氢铵，其他组分所占比例较小。因此采用碳

酸氢铵的密度作为结晶物的密度进行估算，估算结果如表 3 所示，即铵盐结晶量约 41.19 吨。

表 3 结晶物各组成物重量

	总和	碳酸氢铵	硫化铵	氯化铵	结晶水
含量/%, wt	100.0	90.0	0.8	0.9	8.3
重量/t	41.19	37.07	0.33	0.37	3.42

2.3 生成铵盐的反应物消耗量计算

根据反应方程式(1)、(2)、(3)以及表 3 数据，可以计算得到生成铵盐结晶至少需要消耗氨气 8.27 吨、二氧化碳 20.64 吨、硫化氢 0.16 吨和氯化氢 0.25 吨。

2.4 生成铵盐反应物的来源

经过现场排查并由相关专业人员确认，酸性气主要来源为废水汽提装置、低温甲醇洗装置和污水汽提装置，其他装置未发现有排放记录。

其中，废水汽提装置排放的酸性气中含 14.34%(wt)的氨气、22.50%(wt)的二氧化碳和 21.60%(wt)的水，低温甲醇洗装置排放的酸性气中含 50.10%(wt)的硫化氢和 47.10%(wt)的二氧化碳，污水气体装置排放的酸性气中含 99.30%(wt)的硫化氢和 0.70%(wt)的氨气。

检查废水汽提装置的火炬排放记录，以堵塞发生时年份为 Y，从(Y-3)年 10 月至火炬堵塞时非正常工况下共排放了 454.3 吨酸性气，其组成为 287 吨硫化氢、65.1 吨氨气和

102.2 吨二氧化碳，排放主要原因为酸性气送硫磺回收的酸性气管线穿孔泄露、硫磺回收装置异常等，废水汽提装置排放记录可以得知，11 月份至 3 月份气温较低的季节，废水汽提装置可记录的酸性气排放量为 302.2 吨。检查低温甲醇洗装置的火炬排放记录，从(Y-3)年 10 月至火炬堵塞时非正常工况下共排放了 1277 吨酸性气，其组成为 677 吨硫化氢、600 吨二氧化碳，排放主要原因为低温甲醇洗装置检修、硫磺回收装置异常等，低温甲醇洗装置排放记录可以得知看出，11 月份至 3 月份气温较低的季节，低温甲醇洗装置可记录的酸性气排放量为 440 吨。

污水汽提装置脱水罐长期往火炬排闪蒸汽，流量约 1.15 吨/天，即从(Y-3)年 10 月至火炬堵塞时约排放超过 1679 吨闪蒸汽，其组成为 1667.25 吨硫化氢和 11.75 吨氨气。

于是，装置排放的氨气、二氧化碳和硫化氢的可记录数量如表 4 所示。

表 4 氨气、二氧化碳和硫化氢的可记录排放量

	废水汽提装置	低温甲醇洗装置	污水汽提装置	总和/t
氨气	65.1	0.0	0.0	65.1
二氧化碳	102.2	600.0	11.8	714.0
硫化氢	287.0	677.0	1667.3	2631.3
总和 t	454.3	1277.0	1679.0	3410.3

除上述有记录可追溯的情况,如果装置排放酸性气火炬的泄放阀内漏时,也会有酸性气往火炬排放,例如(Y+1)年2月现场查漏时发现废水汽提装置酸性气往火炬的调节阀旁路阀内漏。

2.5 铵盐结晶堵塞火炬筒体的过程分析

上述装置排放的含氨气、二氧化碳和硫化氢的酸性气体到达酸性气水封罐时,一部分溶于水封水后形成铵盐,另一部分突破水封同时携带着水蒸气进入火炬筒体。在气温较低的时候,由于火炬筒体无保温伴热,酸性气从底部进入筒体上升到火炬顶部的过程中,温度逐渐降低,酸性气中的水蒸气冷凝并附着在筒壁上形成凝结水滴。酸性气中氨气、二氧化碳和硫化氢溶于凝结水滴中,由于氨气、二氧化碳和硫化氢的量明显较水量大,不饱和铵盐溶液逐渐饱和,由于碳酸酸性较硫化氢酸性强,而二氧化碳较氨气过量且碳酸铵稳定性较碳酸氢铵差^[12],所以饱和溶液主要为饱和碳酸氢铵溶液。一方面,随着氨气、二氧化碳不断与饱和碳酸氢铵溶液接触反应,饱和溶液中析出碳酸氢铵晶体附着于火炬筒体内壁上并且不断生长。另一方面,由于碳酸氢铵的水解常数主要受温度影响,且随温度升高而增大^[13],因此夜晚气温降低,饱和碳酸氢铵从溶液中结晶析出,而白天气温升高,碳酸氢铵溶液变得不饱和并继续吸收氨气和二氧化碳从而达到饱和状态。于是,随着时间的推移,碳酸氢铵结晶逐渐累积,最终堵塞火炬筒体。

3 筒体结晶物的处理经验总结

该石化企业于次年3月中旬开始安排对火炬筒体进行拆卸作业,于3月底完成全部6节筒体及火炬头的拆卸及放落工作。由于碳酸氢铵结晶和溶液受热均易分解,采用蒸汽加温处理过程中有氨气和硫化氢气体逸散出,对人员健康、现场安全和环境保护造成影响,因此,在处理火炬筒体前,相关负责部门组织各个专业召开了专题协调会,制定了合理稳妥的处理方案。随后,依次对第4至6节火炬筒体及火炬头进行处理,于4月初将全部筒体内全部结晶物清理完毕并恢复投用酸性气火炬。

3.1 处理前的准备工作

制作两个直径750mm的盲盖,安装在每节筒体A、B两端并将其封闭。A端设有排液口和排气口。密闭水槽注入三分之二高度水槽的新鲜水,将排液管线浸没在密闭水槽中,密闭水槽旁设置一台隔膜泵用于抽水,隔膜的入口管线浸没在密闭水槽底部,出口管线与含硫污水罐连接。排气口管线连接至集水坑,并浸没在水中。B端连接蒸汽、压力指示仪和排液口。开始执行作业前,需要提前联系消防、气防人员到现场监护,并配备齐全的气体分析报警仪。

3.2 处理步骤

处理过程按照以下步骤执行:

第一步,恒温蒸煮:从B端缓慢通入蒸汽对筒体进行加热。在给汽初期,稍微打开A端排气口阀门进行排气,当集水坑见到蒸汽排出后,立即关闭A端排气阀。给蒸汽期间,需安排1人在B端监控压力表数值,并及时调整给汽阀开度,控制筒体压力不超过0.4MPa,同时使用手持测温枪,每小时检测一次筒体温度,控制筒体表面温度在40℃至50℃范围内;

第二步,气液排空:保持筒体温度在40℃至50℃范围内蒸煮2至3个小时后,关闭蒸汽阀停止给蒸汽,冷却1小时,需要提高冷却速度时,可以使用消防水对筒体表面进行喷淋降温。筒体冷却至常温后,慢慢打开A端排气阀,使其中的有害气体通过自压进入集水坑,由集水坑内的水将其吸收。当筒体内压力不再下降后,关闭排气阀,随后打开A端排液阀将筒体内存液相缓慢排出。排液过程中,需要特别关注气体分析仪上有害气体的浓度,若浓度超过报警值时应立即关闭排液阀,然后开启隔膜泵将接水槽中的污水输送至含硫污水罐;

第三步,检查:打开A、B两端盲盖检查筒体内铵盐结晶的情况,若无铵盐结晶,则处理结束;假如仍有铵盐结晶,则重复第一步和第二步的处理步骤,直至铵盐结晶处理干净。重复处理过程中,若含硫污水罐液位收满,由内操汇报公司调度后,远程打开含硫污水泵将污水送往污水汽提装置。若密闭水槽液位倒空,则需要关闭A端排液阀暂停排液,补充新鲜水至三分之二的高度后,才可继续排液。

4 改进建议

铵盐结晶堵塞酸性气火炬筒体给该石化企业的安全平稳生产和环保减排带来风险和隐患,处理酸性气火炬筒体的过程中也耗费了大量能源和人力资源,为了避免再次发生类似的事件,给出如下改进建议。

4.1 加强装置排放的源头管理

对于计划性的装置开停工作业,制定开停工方案时,应经过相关专业充分讨论,考虑从工艺流程和操作优化上少排放或尽量不排放酸性气的方案。

4.2 增加酸性气处理设施

硫磺回收装置是处理酸性气的重要装置,但是由于酸性气的腐蚀性强,相关管线和设备在实际运行中难免会出现腐蚀泄漏的情况,因此增加相应酸性气处理管道和设备冗余,能够避免酸性气火炬往火炬系统排放。

4.3 加强工艺过程控制管理

当装置运行出现不可避免的酸性气排放时,管理火炬设

施的相关单位应在操作与维护规程中明确处理措施,并落实到操作人员的行为中,例如当相关装置异常排放酸性气结束后,与装置沟通排放情况,尤其是夜间的酸性气异常排放,需要立即对酸性气火炬进行短时间的蒸汽吹扫,以提高火炬筒体温度,避免铵盐结晶产生。

4.4 改造酸性气火炬系统

由于碳酸氢铵结晶热稳定性差,当加热到 50℃ 以上便开始大量分解,所以酸性气火炬筒体增加伴热及保温是避免铵盐结晶形成的有效方式。但是使用恒温电伴热在火炬筒体泄漏时危险性很大,而采用蒸汽夹套式伴热或伴热线,需要改变火炬的材质或结构,对火炬筒体的结构和强度的影响是巨大的,改造量大而且改造的成本以及施工风险高。因此,对于未建设投产的石化企业,在酸性气火炬建设之初对筒体增加保温伴热进行充分考虑,是较好的选择。

而对于已建设投产石化企业,改造酸性气分液罐及水封罐是较好的选择。考虑扩大酸性气分液罐和水封罐容量增大,提高酸性气处理量与吸收量,同时将分液罐和水封罐分别改造为酸性气碱洗罐和氨气水洗罐,先将酸性气中的硫化氢和二氧化碳碱洗除去,再由水封罐进一步将氨气水洗除去。在酸性气分液罐旁增设一台卧式储罐,用于配置碱液,定期置换分液罐内的碱液。为了保证碱洗和水洗的稳定运行,定期分析分液罐内的 pH 值和钠盐含量,以确定碱洗罐碱液置换周期。

参考文献

- [1] Saxena R.C., Jayaraman A., Chauhan R.K, et al. Studies on corrosion control of naphtha fractions in overhead condensing system using laboratory distillation device[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(10): 1235-1240.
- [2] Toba K., Uegaki T., Asotain T., et al. A new approach to prevent corrosion of the reactor effluent system in HDS units[R]. Houston: NACE International Publication, 2003.
- [3] API Publication 571. Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry[S].
- [4] API Publication 932-B (Second Edition). Design, materials, fabrication, operation and inspection guideline for corrosion control in hydro-processing reactor effluent air cooler (REAC) system[S].
- [5] 刘旭霞, 刘致强, 董睿敏, 等. 酸性气回收管线碳铵结晶与堵塞问题分析及处理[J]. 中氮肥, 2017, 7(4): 44-46.
- [6] 许冰. 关于哈气化厂粗煤气冷却过程中碳铵结晶问题的浅析[J]. 黑龙江科技信息, 2003(12): 118.

(上接第 119 页)

结垢的主要原因在于:采油井在经过多年开发和注水后,在地层水和注入水的相互作用下,以及岩石和原油的改变,致使流体平衡、化学平衡和物理平衡遭到破坏,从而造成采油井结垢。再加之电潜泵的水域结垢在运行的过程中,处于断流断面比较狭窄位置的流体速度比较快,压力较低,因此很容易出现结垢的现象。因此,若想满足石油工程中采油技术质量安全方面的要求,就必须加强对采油井防结垢技术的研究、改进和优化,以此切实的解决采油技术中存在的安全问题,从而在确保采油效率和质量的同时,提高采油的安全性。

3 结束语

综上所述,从现阶段我国石油工程中的采油技术实际情况来看,其还有很大研发和创新的空间。我国石油企业应该注重加强对采油技术的改进和优化,以此提高采油的效率和

质量,在促进石油企业自身进一步发展的同时,缩短我国采油技术与国际采油技术水平之间的差距,并为我国国民经济的高速发展提供重要的后备力量。

参考文献

- [1] 孔红勤. 石油采油工程技术中存在的问题及对策[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(05): 59.
- [2] 张志永. 新形势下机械采油工程中节能降耗技术的应用[J]. 化工管理, 2019(13): 180.
- [3] 金晓红. 石油化工采油技术的现状及未来展望[J]. 石化技术, 2019, 26(04): 49+44.